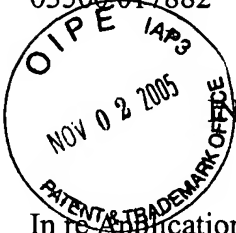


03500-017882

PATENT APPLICATION



THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

TOSHIHIRO IFUKU ET AL.

Application No.: 10/772,260

Filed: February 6, 2004

For: FERROELECTRIC THIN
FILM ELEMENT,
PIEZOELECTRIC ACTUATOR
AND LIQUID DISCHARGE
HEAD

Examiner: Jaydi A. Aguirrechea

Group Art Unit: 2834

November 2, 2005

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

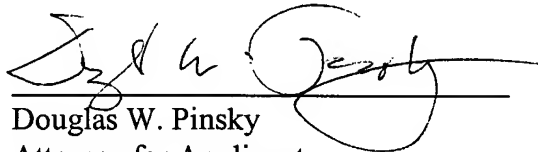
In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are
certified copies of the following Japanese applications:

2003-031669, filed on February 7, 2003; and

2003-031680, filed on February 7, 2003.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our below-listed address.

Respectfully submitted,



Douglas W. Pinsky
Attorney for Applicants
Registration No. 46,994

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200
DWP/klm

DC_MAIN 220894v1

BEST AVAILABLE COPY

CF0 17882
US/k

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 1 6 8 0
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 1 6 8 0]

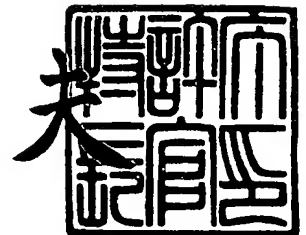
願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 251885

【提出日】 平成15年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/00

【発明の名称】 圧電アクチュエーターおよび液体吐出ヘッドならびにその製造方法

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内

【氏名】 伊福 俊博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内

【氏名】 松田 堅義

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 社内

【氏名】 福井 哲朗

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電アクチュエーターおよび液体吐出ヘッドならびにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、基板と、該基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体膜と、該エピタキシャル強誘電体膜の上下に形成された電極を備えた構造を有する圧電アクチュエーターにおいて、前記エピタキシャル強誘電体膜が、該エピタキシャル強誘電体膜の結晶面のうち、前記基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ結晶面、該Z結晶面の面間隔を z とし、該エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態でのZ結晶面の面間隔を z_0 としたとき、

$$z / z_0 > 1.003$$

であり、かつ、該Z結晶面に垂直な該エピタキシャル強誘電体膜の結晶面の一つの結晶面をX結晶面、該X結晶面の面間隔を x とし、該エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態でのX結晶面の面間隔を x_0 としたとき、

$$0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$$

である結晶構造を有することを特徴とする圧電アクチュエーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エピタキシャル強誘電体膜の圧電特性を利用する圧電アクチュエーターおよびこれを含む構成を有する圧電アクチュエーター部を有する液体吐出ヘッドに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パソコンなどの印刷装置としてインクジェット記録装置を用いたプリンタが、印字性能がよく取り扱いが簡単である、低コストであるなどの理由から広く普及している。このインクジェット記録装置に使用されているインクジェットヘッドは、インクを吐出する液体吐出ヘッドであり、熱エネルギーによってインク中に気泡を発生させ、その気泡による圧力波によりインク滴を吐出させるもの

、静電力によりインク滴を吸引吐出させるもの、圧電素子または電歪素子のような振動子を有するアクチュエーターによって発生させる圧力波を利用してインク滴を吸引吐出させるもの等種々の方式がある。

【0003】

一般に、圧電アクチュエーターを用いた方式の液体吐出ヘッドは、例えば、液体供給室に連通した圧力室とその圧力室に連通した液体吐出口とを備え、その圧力室の一部に圧電アクチュエーターが接合もしくは直接形成された振動板が設けられて構成されている。このような構成の液体吐出ヘッドにおいては、圧電アクチュエーターに所定の電圧を印加して圧電素子を伸縮させることにより、たわみ振動を起こさせて圧力室内の液体を加圧することにより液体吐出口から液滴を吐出させる。

【0004】

現在カラーのインクジェット記録装置が普及してきたが、その印字性能の向上、特に高解像度化および高速印字が求められている。このためインクを吐出する液体吐出ヘッドを微細化したマルチノズルヘッド構造を用いて高解像度および高速印字を実現する事が試みられている。液体吐出ヘッドを微細化するためには、液体を吐出させるための圧電アクチュエーターの小型化が必要になる。

【0005】

従来、圧電アクチュエーターおよび液体吐出ヘッドにおいて、圧電アクチュエーターを小型化するためには、焼結により得られた圧電体を上記のように切削、研磨等の技術によって微細成形して製造されていたが、これとは別に、圧電体を膜として形成し、半導体で用いられてきた微細加工技術を駆使してより高精度な超小型圧電アクチュエーターを開発する研究がなされている。さらに、その高性能化を考えた場合、圧電体膜は単結晶膜あるいは結晶配向性を有する膜であることが望ましく、ヘテロエピタキシャル成長技術の開発が盛んに行われている。

【0006】

また、一般に、圧電体として強誘電体を用いる場合、強誘電体に求められる特性の一つは、強誘電体の自発分極が大きいことである。しかし、膜の場合、通常、強誘電体膜の膜厚を小さくしてゆくと、たとえ強誘電体膜がエピタキシャル膜

であったとしても、エピタキシャル強誘電体膜の自発分極が失われる傾向にあり、エピタキシャル強誘電体膜の自発分極を十分大きく保つための工夫が必要となる。

【0007】

エピタキシャル強誘電体膜の自発分極を大きくする方法として、基板とエピタキシャル強誘電体膜の熱膨張係数のミスマッチを利用する方法、基板とエピタキシャル強誘電体膜の格子のミスフィットを利用する方法等が挙げられる。これらの方法によると、膜内に圧縮応力が作用したエピタキシャル強誘電体膜が形成され、自発分極の大きなエピタキシャル強誘電体膜を得ることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、膜内に圧縮応力が作用したエピタキシャル強誘電体膜を形成して、自発分極を大きくすることにより圧電特性を向上させる従来の方法では、圧電性を大きくすることは可能であるが、圧電アクチュエーターの繰り返し使用時の特性劣化、電圧印加時のリーク電流に伴う圧電アクチュエーターの破壊などの問題は解決されない。これは、圧電アクチュエーターの上記特性の劣化、破壊に対しては、エピタキシャル強誘電体膜面内の基板面方向に加わる応力が関与しており、従来の方法で作製した大きな圧縮応力の作用を受けているエピタキシャル強誘電体膜では、基板面方向に加わる応力がエピタキシャル強誘電体膜に作用し、圧電アクチュエーターの耐久特性の劣化をさらに助長しているためであると推定されている。

【0009】

また、一般的なヘテロエピタキシャル成長技術では、基板と形成されたエピタキシャル強誘電体膜の境界面近傍域内に生じる基板面方向に加わる応力を小さくすることが好ましい。基板とエピタキシャル強誘電体膜の格子のミスフィットによって生じる基板面方向に加わる応力を小さくすると、エピタキシャル強誘電体膜の膜はがれを防止することが可能となり、これにより基板の大面积化による、生産性の向上を図ることが可能となる。

【0010】

本発明は、前記課題を解決するもので、エピタキシャル強誘電体膜面に作用する基板面方向に加わる応力を小さくし、エピタキシャル強誘電体膜の膜剥がれや特性劣化がない、大面積化が可能であり、かつ、圧電特性に優れ、薄膜化に適したエピタキシャル強誘電体膜を形成することにより、優れた特性を有する圧電アクチュエーターを提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、この圧電アクチュエーターを含む構成を有する圧電アクチュエーター部を備えた、液体吐出ヘッド、特にインクジェット記録装置に使用される、液体吐出ヘッドを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明に係る圧電アクチュエーターは、少なくとも、基板と、該基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体膜と、該エピタキシャル強誘電体膜の上下に形成された電極を備えた構成を有する圧電アクチュエーターにおいて、前記エピタキシャル強誘電体膜が、該エピタキシャル強誘電体膜の結晶面のうち、前記基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ結晶面、該Z結晶面の面間隔を z とし、該エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態でのZ結晶面の面間隔を z_0 としたとき、

$$z / z_0 > 1.003$$

であり、かつ、該Z結晶面に垂直な該エピタキシャル強誘電体膜の結晶面の一つの結晶面をX結晶面、該X結晶面の面間隔を x とし、該エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態でのX結晶面の面間隔を x_0 としたとき、

$$0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$$

である結晶構造を有することを特徴とする。

【0012】

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記エピタキシャル強誘電体膜が、100nm～10 μ mの膜厚を有することを特徴とする。

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記基板と前記エピタキシャル強誘電体膜との間に、更に、少なくとも1層のバッファ層を備えた構成を有することを特徴とする。

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記基板または前記バッファ層の少なくとも1層が、導電性を有することを特徴とする。

【0013】

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記エピタキシャル強誘電体膜の前記Z結晶面に対するX線入射角を θ とし、 $2\theta/\theta$ 法によって測定した該エピタキシャル強誘電体膜のZ結晶面の結晶配向度が、90%以上であることを特徴とする。

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記Z結晶面の結晶配向度が、99%以上であることを特徴とする。

【0014】

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記エピタキシャル強誘電体膜が、ペロブスカイト型構造を有することを特徴とする。

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記エピタキシャル強誘電体膜が、その構成原子として少なくとも鉛(Pb)および酸素(O)原子を含むことを特徴とする。

【0015】

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記エピタキシャル強誘電体膜が、正方晶系の結晶構造を有し、かつそのZ結晶面が(001)面であることを特徴とする。

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記エピタキシャル強誘電体膜が、菱面体晶系の結晶構造を有し、かつそのZ結晶面が(111)面であることを特徴とする。

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記エピタキシャル強誘電体膜が、六方晶系の結晶構造を有し、かつそのZ結晶面が(0001)面であることを特徴とする。

また、本発明に係る上記圧電アクチュエーターは、前記エピタキシャル強誘電体膜が、斜方晶系の結晶構造を有し、かつそのZ結晶面が(011)面であることを特徴とする。

【0016】

さらに、本発明に係る液体吐出ヘッドは、少なくとも、液体吐出口と、該液体吐出口に連通する圧力室と、該圧力室の一部を構成する振動板と、該圧力室の外部に設けられた該振動板に振動を付与するための圧電アクチュエーター部を有し、該振動板に付与された振動により生じる該圧力室内の体積変化によって該圧力室の液体を該液体吐出口から吐出する液体吐出ヘッドにおいて、前記圧電アクチュエーター部が上記のいずれかの圧電アクチュエーターを含む構成を有することを特徴とする。

【0017】

さらに、本発明の圧電アクチュエーターの製造方法は、上記のいずれかの圧電アクチュエーターの製造方法であって、エピタキシャル強誘電体膜をスパッタリング法により形成する工程を有する。

さらに、本発明の液体吐出ヘッドの製造方法は、上記の液体吐出ヘッドの製造方法であって、圧電アクチュエーター部のエピタキシャル強誘電体膜をスパッタリング法により形成する工程を有する。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の圧電アクチュエーターは、少なくとも、基板と、基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体膜と、エピタキシャル強誘電体膜の上下に形成された電極を備えた構造を有する。基板の上に形成されたエピタキシャル強誘電体膜は、単結晶または結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体膜であり、このエピタキシャル強誘電体膜を挟むように上下に電極を備えている。

【0019】

このエピタキシャル強誘電体膜は、その結晶面のうち基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ結晶面、Z結晶面の面間隔を z とし、エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態でのZ結晶面の面間隔を z_0 としたときに、 $z / z_0 > 1$ 。

003 の関係を満たす。

【0020】

また、本発明の圧電アクチュエーターに使用することのできるエピタキシャル強誘電体膜は、好ましくは、 $z / z_0 > 1$ 。004 の、より好ましくは、 z

$z/z_0 > 1.005$ の関係を満たす。

上記関係を満たす場合、エピタキシャル強誘電体膜は、膜厚が $10\mu\text{m}$ 以下であっても自発分極が大きくなり圧電特性を向上させることが可能である。

【0021】

また、 z/z_0 の値の上限値は特に限定されないが、一般的には、 z/z_0 は 1.050 以下、好ましくは 1.020 以下、より好ましくは 1.010 以下である。 z/z_0 の値の上限値を 1.050 以下とすると、結晶性の良いエピタキシャル強誘電体膜を容易に形成することが可能である。

【0022】

さらに、本発明の圧電アクチュエーターに使用することのできるエピタキシャル強誘電体膜は、前記 Z 結晶面に垂直な結晶面のうち一つの結晶面を X 結晶面、 X 結晶面の面間隔を x とし、エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態での X 結晶面の面間隔を x_0 としたときに、 $0.997 \leq x/x_0 \leq 1.003$ の関係を満たす。さらに、上記 x/x_0 は、好ましくは、 $0.998 \leq x/x_0 \leq 1.002$ 、より好ましくは、 $0.999 \leq x/x_0 \leq 1.001$ である。

【0023】

x/x_0 が上記関係を満たす場合、エピタキシャル強誘電体膜に作用する基板面方向に加わる応力は小さく、圧電アクチュエーターの繰り返し使用時の特性劣化、電圧印加時のリーク電流に伴うエピタキシャル強誘電体膜の破壊などの問題のない、耐久特性に優れる圧電アクチュエーターを得ることができる。以下、このような圧電アクチュエーターを実現するために求められる具体的な発明の実施形態について説明する。

【0024】

本発明の圧電アクチュエーターにおいて、エピタキシャル強誘電体膜の構成材料は、特に限定されず、強誘電性を有するもののなかから適宜選択することができる。例えば、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 PbZrO_3 、 YMnO_3 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{NbO}_3$ などを挙げることができる。常温で強誘電特性の大きな材料としては、一般に PZT に代表される鉛系のペロブスカイト型酸化物材料を挙げることができ

る。さらに上記主成分に、例えば、Laなどの微量元素をドーブした、LaドーブPZT [(Pb,La)(Zr,Ti)₂O₇] (PLZTと表すことがある) のように、Laなどの微量の元素をドーピングした組成物であっても良い。また、大きな圧電特性を有する材料としてニオブ酸亜鉛酸鉛-チタン酸鉛 (PZN-PTと表すことがある)、ニオブ酸マグネシウム酸鉛-チタン酸鉛 (PMN-PTと表すことがある) に代表される緩和型強誘電体 (リラクサー) 材料であってもよい。

【0025】

本発明の圧電アクチュエーターを作製するのに用いることのできる基板は、上層に強誘電体膜をエピタキシャルに成膜できる単結晶体であることが好ましい。例えば、MgO、SrTiO₃、(La,Sr)TiO₃、Al₂O₃、Pt、Siなどの単結晶基板を挙げることができる。特に、一般的に優れた圧電特性を示す鉛系のPZT等に格子定数の近い、SrTiO₃、(La,Sr)TiO₃、MgO、Pt等の単結晶基板が好ましい。

【0026】

例えば、SrTiO₃、(La,Sr)TiO₃、Pt、MgOの単結晶基板は、立方晶系の結晶構造を有している。これらのバルク状態の結晶のa軸の格子定数は、室温で、それぞれ、3.905 Å、3.907 Å、3.923 Å、4.211 Åである。上記材料から(100)面が基板表面となるように作製した単結晶基板上に、正方晶系の結晶構造を有しPZT膜のZ結晶面が(001)面となるようにエピタキシャル強誘電体膜を形成する場合、エピタキシャル強誘電体膜の構成材料としては、例えば、結晶系が正方晶系であり、バルク状態の結晶におけるa軸の格子定数が室温において、4.036 ÅであるZr:Ti=52:48の組成を有するPZTが好ましい。

【0027】

また、基板とエピタキシャル強誘電体膜との間にバッファ層を介することも優れた特性を有する単結晶または結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体膜を得るための有効な方法である。

【0028】

バッファ層の層厚は、特に限定されないが、バッファ層が高い結晶性を有することが好ましいため、通常、0.5 nm以上であり、好ましくは1 nm以上、より好ましくは2 nm以上である。また、圧電アクチュエーターの特性を阻害しな

い程度の厚さが好ましく、通常、バッファ層の層厚は、1000 nm以下であり、好ましくは500 nm以下、より好ましくは100 nm以下である。

【0029】

例えば、Pt基板上にPZTを構成材料とするエピタキシャル強誘電体膜を形成する場合、バッファ層として2 nm～1000 nmの層厚の PbTiO_3 バッファ層を形成し、このバッファ層の上にエピタキシャル強誘電体膜を形成すると、更に良質の単結晶のエピタキシャル強誘電体膜を得ることができる。これはPZTを構成材料とするエピタキシャル強誘電体膜の初期成長過程ではZrよりTiがリッチである方が、単結晶のエピタキシャル成長を制御しやすいためであると推定されている。

【0030】

さらに、 Al_2O_3 、Siなど、PZTとの格子定数の差が大きい材料から作製された基板上に単結晶または結晶配向性を有するのエピタキシャル強誘電体膜を形成するためにバッファ層を利用することも有効である。例えば、Si (100)基板上にイットリア安定化酸化ジルコニウム (YSZと表すことがある) の(100)面を基板面に平行にエピタキシャル成長させ、さらにその上にPt(111)をエピタキシャル成長させた基板上に、 PbTiO_3 (111)を構成材料とするバッファ層を介してPZT(111)を構成材料とするエピタキシャル強誘電体膜を形成させることにより更に良質のエピタキシャル強誘電体膜を得ることができる。これはYSZのa軸の格子定数5.16 Åに対し、立方晶のPt(111)の結晶面に垂直な結晶面を(-110)面とした場合、この(-110)面の面間隔が5.55 Åと比較的YSZの(100)面の面間隔に近いためであると推察される。

【0031】

また、ステンレスやガラス製の基板のような配向性のない基板であっても、バッファ層を利用して単結晶または結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体膜を成長させることが可能である。例えば、Ptは[111]に自然配向する性質をもつため、例えば、ガラス基板上にPt膜を成膜すると、基板表面の結晶面に平行な結晶面が(111)面である高配向膜を形成することができる。この膜の上に PbTiO_3 (111)のバッファ層を介してPZT(111)のエピタキシャル強誘電体膜を成長させること

ができる。

以上述べたように、バッファ層の利用は単結晶または結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体膜を得るのに有効な方法である。

【0032】

また、本発明の圧電アクチュエーターはエピタキシャル強誘電体膜を挟むように上下に電極を備えた構造を有する。このため、圧電アクチュエーターを構成する基板またはバッファ層の少なくとも一層が導電性を有するものであるのが好ましい。

電極材料としては、PtやAuが利用されるのが一般的であるが、その他、Cr、Ru、Irなどでも良く、またSrRuO₃や(La, Sr)TiO₃などの酸化物系の電極材料を用いることもできる。また、Pt/Tiなどのように電極の密着性やオーミック接合を目的とした多層構造の電極材料であってもよい。電極として用いる導電性材料は、比抵抗が $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0033】

次に本発明の圧電アクチュエーターの具体的な層構成の例を列举する。

本発明の圧電アクチュエーターは、少なくとも基板と、基板上にエピタキシャルに形成された単結晶または結晶配向性を有するのエピタキシャル強誘電体膜と、このエピタキシャル強誘電体膜を挟むように上下に電極膜を備えた構造を有するものである。このため、圧電アクチュエーターの具体的な層構成を示す下記の表示は、上部電極//強誘電体膜//バッファ層//基板とし、基板またはバッファ層が、電極の機能を果たす導電性を有する層であるときはアンダーラインを付した。

【0034】

本発明の圧電アクチュエーターは、少なくとも、液体吐出口と、液体吐出口に連通する圧力室と、圧力室の一部を構成する振動板と、圧力室の外部に設けられた振動板に振動を付与するための圧電アクチュエーター部を有し、振動板に付与された振動により生じる圧力室の体積変化によって圧力室の液体を液体吐出口から吐出する、インクジェット記録装置用の、液体吐出ヘッドにおけるアクチュエーター部に適用することが特に好ましい。

【0035】

このため、本発明の圧電アクチュエーターは、基板として、基板の表面を熱酸化して形成したSiO₂層を有する単結晶Si基板を用い、この基板が振動板となる構成とするのが特に好ましい。また、基板の各層のうち、少なくともエピタキシャル強誘電体膜は、その下層が結晶性を有する層であり、この下層とエピタキシャルの関係にある。

【0036】

- 例1 Pt//PZT(001)/PbTiO₃(001) //Pt(100)/MgO(100)//Si(100)
例2 Pt//PZT(001)/PbTiO₃(001) //Pt(100)/SrTiO₃(100)//Si(100)
例3 Au//PZT(001) // (La,Sr)TiO₃(100)/Si(100) /SiO₂ //Si(100)
例4 Pt//PZT(001)/ PbTiO₃(001) //Pt(100)/Al₂O₃(100)//Si(100)
例5 Pt//PZT(111)/ PbTiO₃(111) //Pt(111)/YSZ(100)/Zr//Si(100)
例6 Ag//PZT(001)/BaTiO₃(001) //Pt(100)/LaAlO₃(100)//Si(100)
例7 Au//PZT(001)/ PbTiO₃(001) //Pt(100)/YSZ(111)/SiO₂//Si(111)
例8 Au//PZT(001) //(La,Sr)TiO₃(100)/YSZ(111)//Si(111)
例9 Pt//PZT(111)/PbTiO₃(111) //Pt(111)/YSZ(100)//Si(100)
例10 Pt//PZT(111)//Pt(111)//Glass
例11 Pt//PZT(111)//Pt(111)//SUS
例12 Pt//PZT(111)/ PbTiO₃(111) //Pt(111)/MgO(111)//Si(100)
例13 Au//PZT(001) //SrRuO₃(001) //Si(100)
例14 Au//PZT(001)/ PbTiO₃(001) //Pt(100)/MgO(100)
例15 Au//PZT(001)/ PbTiO₃(001) //Pt(100)/SrTiO(100)
例16 Pt//PZT(001) //(La,Sr)TiO₃(100)
例17 Au//PZT(001)/ PbTiO₃(001) //Pt(100)/Al₂O₃(100)
例18 Pt//PZT(001)//Ir(100)/ZrN(100)//Si(100)
例19 Pt// YMnO₃(0001)/Y₂O₃(111)//Si(111)
例20 Pt// PbZrO₃(101) //(La,Sr)TiO₃(100)

【0037】

上記具体例として、エピタキシャル強誘電体膜の構成材料がPZTであるものを

中心に例示したが、上記エピタキシャル強誘電体膜の構成材料が、例えば、PLZTのような、Laなどの微量の元素をドーピングした組成物であっても良い。また、エピタキシャル強誘電体膜の構成材料が、鉛系ではなく、例えば、 BaTiO_3 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 等の非鉛系強誘電体材料であってもよい。

【0038】

本発明の圧電アクチュエーターは、少なくとも基板の上にエピタキシャルに強誘電体膜を形成し、このエピタキシャル強誘電体膜の上下に電極を設けることにより作製することができる。本発明に係る圧電アクチュエーターは、前述のように、少なくとも基板と、基板上に形成された単結晶または結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体膜と、エピタキシャル強誘電体膜の上下に形成された結晶配向性を有する電極膜を備えた構造を有するものである。

【0039】

前記エピタキシャル強誘電体膜は、エピタキシャル強誘電体膜の結晶面のうち、基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ結晶面、Z結晶面の面間隔を z とし、前記エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態でのZ結晶面の面間隔を z_0 としたとき、 $z / z_0 > 1.003$ であり、かつ、前記Z結晶面に垂直な前記エピタキシャル強誘電体膜の結晶面の一つをX結晶面、X結晶面の面間隔を x 、前記エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態でのX結晶面の面間隔を x_0 としたときに、 $0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$ の関係を満たす。

【0040】

このようなエピタキシャル強誘電体膜は、スパッタリング法、ゾル・ゲル法、有機金属気相成長法（MOCVD法と表すことがある）、蒸着法、レーザーアブレーション法などで作製することができる。成膜条件は、選択した成膜方法や強誘電体材料により様々であり、適宜適切な条件を定めればよい。

【0041】

本発明の圧電アクチュエーターのエピタキシャル強誘電体膜の成膜方法としては、スパッタリング法が特に好ましい。これは、スパッタリング法の場合、結晶性の良いエピタキシャル強誘電体膜を容易に形成することができるためである。例えば、Pt(100)膜上にエピタキシャル成長したPZT(001)膜の場合、その結晶配

向度が90%以上になると、基板面に平行な方向に存在するエピタキシャル強誘電体膜のZ結晶面である(001)面の面間隔 z とバルク状態でのPZTのZ結晶面である(001)面の面間隔 z_0 との比 x/x_0 が 1.003 より大きくなり、このZ結晶面に垂直な方向に存在するエピタキシャル強誘電体膜のX結晶面である(100)面の面間隔 x とバルク状態でのPZTのX結晶面である(100)面の面間隔 x_0 との比 x/x_0 が $0.997 \leq x/x_0 \leq 1.003$ になる。さらにその結晶配向度が高くなると、前述のエピタキシャル強誘電体膜とバルクの(100)面の面間隔の比 x/x_0 は1に近くなる。

【0042】

本発明において、結晶配向度とは、X線測定においてエピタキシャル強誘電体膜のZ結晶面に対するX線入射角を θ とし、 $2\theta/\theta$ 法によつて測定したすべての反射ピーク強度に対するエピタキシャル強誘電体膜のZ面すべての反射ピーク強度の割合を指す。例えば、正方晶の(001)面の結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体膜では、 $2\theta/\theta$ 法で測定したエピタキシャル強誘電体膜のX線回折パターンにおいて、観測されたすべての反射ピーク強度の和に対する、(00L)面($L=1,2,3 \cdots n$)に帰属されるすべての反射ピーク強度の和の割合をいう。

【0043】

また、本発明の圧電アクチュエーターのエピタキシャル強誘電体膜の膜厚は、薄い方が好ましく、特に $100\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ であるのが好ましい。例えば、インクを吐出する液体吐出ヘッドのように、圧電アクチュエーターに大きな圧電変位を求める場合、エピタキシャル強誘電体膜の膜厚が薄い方が、より小さい電圧で大きな変位を得ることができる。しかし、圧電アクチュエーターでは、エピタキシャル強誘電体膜に数十Vの電圧が印加され、この電圧の昇降による膜破壊やリーク電流による圧電特性の劣化等を防止するため、エピタキシャル強誘電体膜の膜厚は、 100nm 以上、好ましくは 500nm 以上とするのが一般的である。一方、エピタキシャル強誘電体膜の膜厚を大きくすると、成膜の際に膜剥がれ等の問題が発生する頻度が大きくなり、前述のすべての強誘電体材料に対して、単結晶または結晶配向性を有するのエピタキシャル強誘電体膜素子を得ることが難しくなるところから、通常、エピタキシャル強誘電体膜の膜厚は、 $10\mu\text{m}$ 以下とするのが好まし

い。

【0044】

更に以下のようにエピタキシャル強誘電体膜の結晶系と面方位を制御することで、エピタキシャル強誘電体膜の特性劣化がなく、かつ、エピタキシャル強誘電体膜の自発分極が大きく、薄膜化に適したエピタキシャル強誘電体膜を有する圧電アクチュエーターを提供することができる。

【0045】

結晶系が正方晶のエピタキシャル強誘電体膜の場合、エピタキシャル強誘電体膜の自発分極方向は[001]である。このため、エピタキシャル強誘電体膜の(001)面の面間隔が、バルク状態の(001)面の面間隔より長くなると自発分極の値が大きくなる。従って、結晶系が正方晶の場合は、Z結晶面が(001)面であるものが好ましい。

【0046】

一方、結晶系が菱面体晶系のエピタキシャル強誘電体膜の場合、エピタキシャル強誘電体膜の自発分極方向は[111]である。このため、エピタキシャル強誘電体膜の(111)面の面間隔がバルク状態の(111)面の面間隔より長くなると自発分極の値が大きくなる。従って、菱面体晶系のエピタキシャル強誘電体膜の場合は、Z結晶面が(111)面であるものが好ましい。

【0047】

同様に、結晶系が六方晶系のエピタキシャル強誘電体膜の場合、エピタキシャル強誘電体膜の自発分極方向は[0001]である。このため、エピタキシャル強誘電体膜の(0001)面の面間隔がバルク状態の(0001)面の面間隔より長くなると自発分極の値が大きくなる。従って、六方晶系のエピタキシャル強誘電体膜の場合は、Z結晶面が(0001)面であるものが好ましい。

【0048】

さらに同様に、結晶系が斜方晶系のエピタキシャル強誘電体膜の場合、エピタキシャル強誘電体膜の自発分極方向は[011]である。このため、エピタキシャル強誘電体膜の(011)面の面間隔がバルク状態の(011)面の面間隔より長くなると自発分極の値が大きくなる。従って、斜方晶系のエピタキシャル強誘電体膜の場合

は、Z結晶面が(011)面であるものが好ましい。

【0049】

なお、六方晶系に関しては、一般的に結晶面の指数表記で利用されるミラー指数(hkl)ではなく、六方晶系でよく利用されるブラベ=ミラー指数(hikl)で表記した。

【0050】

また、本発明の液体吐出ヘッドは、少なくとも、液体吐出口と、液体吐出口に連通する圧力室と、圧力室の一部を構成する振動板と、圧力室の外部に設けられた振動板に振動を付与するための圧電アクチュエーター部とを有する。

前記液体吐出口は、通常、ノズル形状を有している。圧力室の一部は、振動板によって構成されており、振動板の外部には少なくとも前記の圧電アクチュエーターが接合され、これにより、液体吐出ヘッドの圧電アクチュエーター部が構成される。

【0051】

このような構成の液体吐出ヘッドにおいては、圧電アクチュエーター部のエピタキシャル強誘電体膜に所定の電圧を印加して圧電特性を有するエピタキシャル強誘電体膜を伸縮させると、たわみ振動が生じて圧力室の体積が変動し、圧力室内の圧力が変動し、これに伴い液体供給部より液体が供給され、吐出口（ノズルと表すことがある）より液体が吐出される。

吐出される液体としては、各種溶液、インク等の液体を挙げることができる。

【0052】

また、本発明の液体吐出ヘッドにおいて、液体を吐出するノズルが複数存在する場合、通常は、本発明の圧電アクチュエーター部は基本的にノズル毎に分割された構造を有する。しかしながら、例えば、ノズル毎ではなく圧力室毎に分割した構造としても、数ピッチ毎に分割した構造としても良い。また、本発明の液体吐出ヘッドの圧電アクチュエーター部を分割するときは、構成要素である基板から上部電極までのすべてを分割する必要はなく、例えば、エピタキシャル強誘電体膜と上部電極のみを分割しても、上部電極のみを分割しても良い。

【0053】

分割された圧電アクチュエーター部の間に、各々の圧電アクチュエーターの伸縮を阻害しないかぎり、剛性の低い樹脂等が存在しても良い。

圧力室の形状は、長方形、円形、楕円形等任意に選択することができる。また、サイドシューターの場合には、圧力室の断面形状をノズル方向に絞った形状とすることもできる。

【0054】

更に、本発明の液体吐出ヘッドは、前述した通り、その圧電アクチュエーター部を、圧力室の一部を構成する振動板に前記圧電アクチュエーターを接合して構成することができるが、例えば、前記圧電アクチュエーターの基板自体を振動板とする構成としてもよい。この場合、基板は、結晶配向性を有する、少なくとも下部電極および強誘電体膜をエピタキシャルに成長させて形成することのできる、振動板としても適した特性を具備することが好ましい。また、この場合、ステンレスやガラス基板のような配向性のない基板に、バッファ層を介して単結晶または結晶配向性を有する強誘電体膜をエピタキシャル成長させたものを基板として用いることも可能である。

また、本発明の液体吐出ヘッドは、本発明の圧電アクチュエーターを振動板に貼り付けて作製した圧電アクチュエーター部を有する構成の液体吐出ヘッドであってもよい。

【0055】

さらに、前述の圧電アクチュエーターや液体吐出ヘッドにおいて、基板とエピタキシャル強誘電体膜との間にバッファ層を介し、かつバッファ層自身が誘電性を有する場合、圧電変位は圧電性を有するエピタキシャル強誘電体膜に印加される実効電界に依存するところから、前述のバッファ層の層厚は薄いことが好ましい。

【0056】

本発明の圧電アクチュエーターは、エピタキシャル強誘電体膜の自発分極が大きいために、圧電特性に優れ、かつ、エピタキシャル強誘電体膜面内の基板面方向に加わる応力が小さいため、エピタキシャル強誘電体膜の膜剥がれや特性劣化がなく、また大面積化が容易である。また本発明の液体吐出ヘッドは、その圧電

アクチュエーター部に前述の圧電アクチュエーターを含む構成を有することにより、高密度で吐出力が大きく、高周波駆動に優れ、かつ、大面積化に優れる。

【0057】

【実施例】

以下、本発明の圧電アクチュエーターおよび液体吐出ヘッドならびにこれらの製造方法について、図面を参照しながら、実施例に基づき詳細に説明する。なお、下記実施例および比較例における z / z_0 、 x / x_0 および結晶配向度の調整は、エピタキシャル強誘電体の成膜条件（スパッタ電力、成膜温度、冷却速度、スパッタガス圧、スパッタガス種、ターゲットと基板間の距離、ターゲット密度など）を調整して行った。また、本実施例においては、液体吐出ヘッドとしてインクジェットヘッドを例にとり説明する。

【0058】

《実施例1》

電極を兼ねた $(\text{La}_{0.038}, \text{Sr}_{0.962})\text{TiO}_3$ (100) (単結晶生成基板) 基板上にエピタキシャル強誘電体膜として、 $2.0\mu\text{m}$ の PZT 膜を RF マグネトロン方式のスパッタ装置を用いてエピタキシャル成長させた。PZT 膜の組成は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ とした。このようにして作製したエピタキシャル強誘電体膜の単結晶性を XRD により測定した。その結果を図1に示す。図1に示した結果から、PZT 膜の結晶構造は正方晶であり、Z 結晶面は、(001) 面であり、その結晶配向度は 100% であることを確認した。

【0059】

また、Z 結晶面の法線軸に垂直である [010] から電子線を入射して PZT 膜の電子線回折を行った。その結果を図2に示す。図2の結果から、PZT 膜は、膜成長面を (001) 面とした単結晶構造を有することを確認した。

【0060】

次に上記 PZT 膜の基板水平面の XRD- $2\theta / \theta$ 測定で得られた PZT (004) 膜の回折ピークと、PZT 膜の基板垂直面の XRD- $2\theta \chi / \phi$ 測定により得られた PZT 膜の (400) 面の回折ピークから PZT 膜の a 軸と c 軸の格子定数を算出した。

測定は、(株)理学電機の X 線回折装置 Rint-Inplane (商品名) を用いて、X 線出

力が40kV・50mA、受光側と検出側のスリットが 0.5° の条件で行った。

その結果、 $a = 4.042 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.171 \text{ \AA}$ となった。 $\text{Zr}:\text{Ti} = 52:48$ の組成を有するPZTの正方晶バルクセラミックスの文献(J C P D S - 3 3 0 7 8 4)に記載の格子定数は $a_0 = 4.036 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 4.146 \text{ \AA}$ であり、 $z/z_0 = c/c_0 = 1.0060$ 、 $x/x_0 = a/a_0 = 1.0015$ であった。

【 0 0 6 1 】

このようにして得られたエピタキシャル強誘電体膜上に直径 $100 \mu\text{m}$ ϕ のPtパターンをスパッタリングにより成膜して上部電極とし、下部電極を $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ とする圧電アクチュエーターを作製した。この圧電アクチュエーターについて、圧電定数測定装置（東陽テクニカ製）を用いて圧電定数 d_{33} の測定を行った。その結果 $d_{33}=498\text{pC/N}$ となった。

【 0 0 6 2 】

さらに、この圧電アクチュエーターの変位量の評価を目的として、LSTO基板が振動板を兼ねる圧電アクチュエーターを作製した。

【 0 0 6 3 】

まず、Si(100)基板上に電極を兼ねた $100 \mu\text{m}$ の $(\text{La}_{0.038}, \text{Sr}_{0.962})\text{TiO}_3$ (100) (単結晶生成基板) 基板 (L S T O 基板と表すことがある) を接合し、LSTO基板面側をLSTO厚が約 $5 \mu\text{m}$ になるまで研磨した。次にエピタキシャル強誘電体膜としてPZT膜を $3.0 \mu\text{m}$ 成膜し、上部にPt電極パターンをスパッタリングにより成膜した。さらにSi基板をドライプロセスにより長さ $600 \mu\text{m}$ 、幅 $40 \mu\text{m}$ のパターンでエッチングし、LSTO基板が振動板となるユニモルフ型カンチレバーを作製した。上部電極はカンチレバー形状と同じく長さ $600 \mu\text{m}$ 、幅 $40 \mu\text{m}$ にパターンニングした。このようにして作製したユニモルフ型カンチレバー形状の圧電アクチュエーターの変位量を、レーザードップラー測定器により測定し、10Vの印加電圧で、変位量が50nmであることを確認した。

【 0 0 6 4 】

また、この圧電アクチュエーターについて印加電圧 $\pm 20\text{V}$ 、評価温度 70°C 、周波数1kHz、書き込み回数 10^7 回の条件で耐久試験を行った。その結果、膜の劣化や剥離などによる変位の減衰は見られなかった。

【0065】

なお、上記圧電アクチュエーターの耐久性試験の評価結果は、次の基準に基づいて評価した。

○：耐久試験前の変位量に対し、耐久試験後での変位量が70%より上であった。

×：耐久試験前の変位量に対し、耐久試験後での変位量が70%以下であった。

得られた結果を纏め表1に示した。

【0066】

《実施例2》

電極を兼ねた(La_{0.038}, Sr_{0.962})TiO₃ (100) (単結晶生成基板) 基板上に、エピタキシャル強誘電体膜として、3.0 μmのPZT膜をRFマグネトロン方式のスパッタ装置を用いてエピタキシャル成長させた。PZT膜の組成はPb(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O₃とした。このようにして作製したエピタキシャル強誘電体膜の単結晶性をXRDにより測定した。その結果、PZT膜の結晶構造は正方晶であり、Z結晶面は(001)面であり、その結晶配向度は90%であることを確認した。

【0067】

また、Z結晶面の法線軸に垂直である[010]から電子線を入射してPZT膜の電子線回折を行った。その結果、PZT膜は膜成長面を(001)面とした単結晶構造を有することを確認した。

【0068】

次にPZT膜の基板水平面のXRD-2θ/θ測定で得られたPZT膜の(004)面の回折ピークと、PZT膜の基板垂直面のXRD-2θ/χ/φ測定により得られたPZT膜の(400)面の回折ピークからPZT膜のa軸とc軸の格子定数を算出した。その結果、a = 4.033 Å、c = 4.162 Åとなり、z/z₀ = c/c₀ = 1.0039、x/x₀ = a/a₀ = 0.9993であった。

【0069】

このようにして得られたエピタキシャル強誘電体膜上に直径100 μm φのPtパターンをスパッタリングにより成膜して上部電極とし、下部電極を(La, Sr)TiO₃とし、圧電アクチュエーターを作製した。この圧電アクチュエーターを用いて、

実施例 1 と同様にして圧電定数 d_{33} の測定を行った。その結果 $d_{33}=450\text{pC/N}$ となった。

【0070】

さらに、この圧電アクチュエーターの変位量評価を目的として、LSTO 基板が振動板を兼ねる圧電アクチュエーターを作製した。

【0071】

まず、Si(100) 基板上に、電極を兼ねた $100\mu\text{m}$ の $(\text{La}_{0.038}, \text{Sr}_{0.962})\text{TiO}_3$ (100) (単結晶生成基板) 基板を接合し、LSTO 基板面側を LSTO 厚が約 $5\mu\text{m}$ になるまで研磨した。次にエピタキシャル強誘電体膜として PZT 膜を $3.0\mu\text{m}$ 成膜し、上部に Pt 電極パターンをスパッタリングにより成膜した。さらに Si 基板をドライプロセスにより長さ $600\mu\text{m}$ 、幅 $40\mu\text{m}$ のパターンでエッチングし、LSTO 基板が振動板となるユニモルフ型カンチレバーを作製した。上部電極はカンチレバー形状と同じく長さ $600\mu\text{m}$ 、幅 $40\mu\text{m}$ にパターンニングした。このようにして作製したユニモルフ型カンチレバー形状の圧電アクチュエーターの変位量を、レーザードップラー測定器により測定し、10V の印加電圧で、変位量が 46nm であることを確認した。

【0072】

また、この圧電アクチュエーターについて印加電圧 $\pm 20\text{V}$ 、評価温度 70°C 、周波数 1kHz 、書き込み回数 10^7 回の条件で耐久試験を行った。その結果、膜の劣化や剥離などによる変位の減衰は見られなかった。

得られた結果を纏め表 1 に示した。

【0073】

《実施例 3》

基板を鏡面研磨した Si(100) とし、まず、この表面をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH と表すことがある) (関東化学製) で室温下 10 分間エッチングし、純水洗浄後、アセトン蒸気浴で洗浄した。次に、この基板上に RF マグネトロン方式のスパッタリング装置を用いて基板温度 800°C で 10nm の膜厚を有する YSZ 膜を成膜した。成膜後の XRD 測定の結果、YSZ 膜は $[100]$ 方向の結晶配向度が 99% 以上であることを確認した。

【0074】

次に下部電極としてPtを基板温度600℃で100nmスパッタリング成膜した。成膜後のXRD測定の結果、Ptは[111] 方向の結晶配向度が97%以上であることを確認した。さらに、ここまでの積層膜上にバッファ層としてPbTiO₃ (PTと表すことがある) をRFマグネトロン方式のスパッタリング装置を用いて基板温度600℃で7nm成膜した。成膜後のXRD測定の結果、PTも[111] 方向の結晶配向度が94%以上であることを確認した。

【0075】

次にエピタキシャル強誘電体膜としてPZT膜をRFマグネトロン方式のスパッタリング装置を用いて3.0 μ m成膜した。このようにして作製したエピタキシャル強誘電体膜の単結晶性をXRDにより測定した。その結果、PZT膜の結晶構造は菱面体晶であり、Z結晶面は(111)面であり、その結晶配向度は92% であることを確認した。PZT膜の組成はPb(Zr_{0.58}, Ti_{0.42})O₃とした。

【0076】

次に上記PZT膜の基板水平面のXRD- $2\theta/\theta$ 測定で得られたPZT膜の(222)面の回折ピークと、PZT膜の基板垂直面のXRD- $2\theta/\chi/\phi$ 測定により得られたPZT(-220)面の回折ピークから、菱面体晶PZT膜のZ結晶面である(222)面の面間隔、および、Z結晶面に垂直な結晶面である(-220)面の面間隔を算出した。その結果、 $d(222) = 1.187 \text{ \AA}$ 、 $d(-220) = 1.432 \text{ \AA}$ であった。Zr:Ti = 58:42のPZT菱面体晶のバルクセラミックスの文献(JCPDS-732022)に記載の面間隔は $d_0(222) = 1.1821 \text{ \AA}$ 、 $d_0(-220) = 1.4346 \text{ \AA}$ であり、 $z/z_0 = d(222)/d_0(222) = 1.0041$ 、 $x/x_0 = d(-220)/d_0(-220) = 0.9982$ であった。

【0077】

このようにして得られたエピタキシャル強誘電体膜上に直径100 μ m ϕ のPtパターンをスパッタリングにより成膜して上部電極とし、下部電極を(La, Sr)TiO₃とする圧電アクチュエーターを作製した。この圧電アクチュエーターについて、圧電定数測定装置(東陽テクニカ製)を用いて圧電定数d₃₃の測定を行った。その結果d₃₃=471pC/Nとなった。

【0078】

さらに、本発明の圧電アクチュエーターの変位量評価を目的として、Si基板を

ドライプロセスにより長さ $600\mu\text{m}$ 、幅 $40\mu\text{m}$ の範囲をSi基板の厚さが約 $5\mu\text{m}$ になるまでエッチングし、Si基板が振動板となるユニモルフ型カンチレバーを作製した。上部電極はカンチレバー形状と同じく長さ $600\mu\text{m}$ 、幅 $40\mu\text{m}$ にパターンニングした。このようにして作製したユニモルフ型カンチレバー形状の圧電アクチュエーターの変位量を、レーザードップラー測定器により測定し、10Vの印加電圧で、変位量が46nmであることを確認した。

【0079】

また、この圧電アクチュエーターについて印加電圧 $\pm 20\text{V}$ 、評価温度 70°C 、周波数1kHz、書き込み回数 10^7 回の条件で耐久試験を行った。その結果、膜の劣化や剥離などによる変位の減衰は見られなかった。

得られた結果を纏め表1に示した。

【0080】

《実施例4》

本実施例のインクジェットヘッドの概略断面図を図3に示す。

ホウ素(B)をドーピングした単結晶Si(100)/SiO₂/Si構成の基板(各膜厚： $2.5\mu\text{m}/1\mu\text{m}/250\mu\text{m}$)を用いてSi(100)層の上にMgO(100)膜を $0.3\mu\text{m}$ の厚みで形成した。さらに電極として $0.2\mu\text{m}$ のPt(001)膜を、その上に $0.1\mu\text{m}$ のPT(001)膜を、次に圧電性を有するエピタキシャル強誘電体膜として、 $2\mu\text{m}$ の膜厚のPZT膜を順番にエピタキシャル成長させ形成した。PZT膜の組成はPb(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O₃とした。さらに、上部電極は、Auをペースト塗布し、圧電アクチュエーター部を作製した。

【0081】

上記Si層をSF₆とC₄F₈を用いたプラズマエッチング処理し、圧力室を形成した。その後圧力室の一部をなすSi基板及びノズルプレートを接合し、図3に示したインクジェットヘッドを得た。圧力室の幅は $60\mu\text{m}$ 、奥行き2.2mm、圧力室間の隔壁幅は $24\mu\text{m}$ であった。

【0082】

上記圧電アクチュエーター部のPZT膜の基板水平面のXRD- $2\theta/\theta$ 測定で得られたPZT膜の(004)面の回折ピークと、PZT膜の基板垂直面のXRD- $2\theta/\chi/\phi$ 測定によ

り得られたPZT膜の(400)面の回折ピークからPZT膜のa軸とc軸の格子定数を算出した。その結果、 $a = 4.040 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.165 \text{ \AA}$ となり、 $z/z_0 = c/c_0 = 1.0045$ 、 $x/x_0 = a/a_0 = 1.0010$ であった。また、単結晶性をXRDにより測定した結果、PZT膜の結晶構造は正方晶であり、Z結晶面は(001)面であり、その結晶配向度は99%であることを確認した。

【0083】

このインクジェットヘッドを用いて、ノズルからのインクの吐出を確認した結果、駆動周波数10kHzで駆動電圧3Vでも安定したインクの吐出を確認することができた。また、駆動周波数1kHz、0V/30Vの駆動電圧でこのインクジェットヘッドの耐久試験を行った。その結果、 10^7 回までの吐出において、すべてのノズルからインク吐出があり、耐久試験後においてもエピタキシャル誘電体膜の膜剥がれや特性劣化は確認されなかった。

【0084】

《比較例1～3》

基板上にエピタキシャル強誘電体膜としてPZT膜をRFマグネトロン方式のスパッタ装置を用いてエピタキシャル成長させる際に成膜条件を各々調整して z/z_0 、 x/x_0 および結晶配向度の調整をした以外は実施例2と同様にして、圧電アクチュエーターを作製し、評価を行った。

【0085】

比較例1～3のPZT膜の結晶構造は何れも正方晶であり、Z結晶面は(001)面であることを確認した。また、PZT膜の z/z_0 、 x/x_0 、圧電アクチュエーターの圧電定数 d_{33} 、変位量および圧電アクチュエーターの耐久試験による評価結果を表1に示した。

圧電アクチュエーターの圧電定数 d_{33} および変位量においては、比較例1の圧電アクチュエーターは、十分な値を得られなかった。また、比較例2の圧電アクチュエーターは、 10^7 回をクリアすることができず、変位量が小さくなることが確認された。さらに、比較例3の圧電アクチュエーターは、 10^7 回をクリアすることができず、変位量が小さくなることが確認された。

【0086】

《比較例 4》

実施例 4 の比較例として次の構成のインクジェットヘッドを作製した。

ホウ素 (B) をドーピングした単結晶 Si(100)/SiO₂/Si 構成の基板 (各膜厚: 2.5 μ m/1 μ m/250 μ m) を用いて Si(100) 層の上に MgO(100) 膜を 0.3 μ m の厚みで形成した。さらに電極として 0.2 μ m の Pt(001) 膜を、その上に 0.1 μ m の Pt(001) 膜を、次に圧電性を有するエピタキシャル強誘電体膜として、2 μ m の膜厚の PZT 膜を順番にエピタキシャル成長させ形成した。PZT 膜の組成は Pb(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O₃ とした。さらに、上部電極は、Au をペースト塗布し、圧電アクチュエーター部を作製した。

【0087】

上記 Si 層を SF₆ と C₄F₈ を用いたプラズマエッチング処理し、圧力室を形成した。その後圧力室の一部をなす Si 基板及びノズルプレートを接合し、実施例 4 と同様のインクジェットヘッドを得た。圧力室の幅は 60 μ m、奥行き 2.2mm、圧力室間の隔壁幅は 24 μ m であった。

【0088】

次に PZT の基板水平面の XRD- $2\theta/\theta$ 測定で得られた PZT(004) の回折ピークと、PZT の基板垂直面の XRD- $2\theta/\chi/\phi$ 測定により得られた PZT(400) の回折ピークから正方晶 PZT の a 軸と c 軸の格子定数を算出した。その結果、 $a = 4.012$ 、 $c = 4.151$ となり、 $z/z_0 = c/c_0 = 1.0012$ 、 $x/x_0 = a/a_0 = 0.9940$ であった。また、単結晶性を XRD により測定した結果、PZT の結晶構造は正方晶であり、Z 結晶面は (001) 面であり、その結晶配向度は 78% であることを確認した。

【0089】

このインクジェットヘッドを用いて、ノズルからのインクの吐出を確認した結果、駆動周波数 10kHz で駆動電圧 7V で安定したインクの吐出が確認できたが、駆動周波数 10kHz で駆動電圧 3V では安定したインクの吐出が確認できなかった。また、駆動周波数 1 kHz、0V/30V の駆動電圧でインク耐久試験を行った結果、10⁷ 回までの吐出において、複数のノズルでインクの不吐が確認された。

【表 1】

	z / z_0	x / x_0	結晶 配向度	d_{33} (pC/N)	変位量 (nm)	圧電アクチュエーター 耐久試験
実施例 1	1.0060	1.0015	100	498	50	○
実施例 2	1.0039	0.9993	90	450	46	○
実施例 3	1.0041	0.9982	92	471	46	○
比較例 1	1.0007	1.0019	95	347	28	○
比較例 2	1.0068	0.9895	99	505	45	×
比較例 3	1.0038	0.9958	80	375	36	×

【0090】

表 1 および上述した結果から、本発明の実施例 1～3 の圧電アクチュエーターおよび実施例 4 のインクジェットヘッドのエピタキシャル強誘電体膜は、 $z / z_0 > 1.003$ であり、かつ、 $0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$ であった。また、結晶配向度は 90% 以上であった。また、実施例 1～3 の圧電アクチュエーターの圧電定数 d_{33} は 450 pC/N 以上、変位量は 46 nm 以上であった。さらに実施例 1～3 の圧電アクチュエーターは、耐久試験において圧電アクチュエーター部のエピタキシャル強誘電体膜に劣化や剥離などによる変位の減衰は見られなかった。また、上述したように、実施例 4 のインクジェットヘッドは、 10^7 回までの吐出耐久性試験後において、圧電アクチュエーター部のエピタキシャル強誘電体膜の膜剥がれや、吐出不良は見られなかった。

【0091】

これに対し、比較例 1 の圧電アクチュエーターのエピタキシャル強誘電体膜は、 $z / z_0 < 1.003$ であり、比較例 1 の圧電アクチュエーターの圧電定数 d_{33} は 347 pC/N、変位量は 28 nm と圧電性が低かった。

【0092】

比較例 2 の圧電アクチュエーターのエピタキシャル強誘電体膜は、 $z / z_0 > 1.003$ であった。このため、比較例 2 の圧電アクチュエーターの圧電定数 d_{33} は 505 pC/N、変位量は 45 nm と実施例と同様に大きな圧電性を示したが、 $x / x_0 < 0.997$ であったため、比較例 2 の圧電アクチュエーターは、耐久試験において 10^7 回をクリアすることができないことが確認された。

【0093】

比較例3の圧電アクチュエーターのエピタキシャル強誘電体膜は、 $x / x_0 < 0.997$ であり、PZT膜の(001)面の結晶配向度が80%と低かった。

また比較例3の圧電アクチュエーターは、圧電定数 d_{33} が375pC/N、変位量が36nmと圧電特性が低く、さらに、耐久試験においては 10^7 回をクリアすることができず、変位量が小さくなることが確認された。

【0094】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、エピタキシャル強誘電体膜の膜剥がれや特性劣化がなく、圧電特性に優れ、膜化・微細化に適し、大面積化に優れる圧電アクチュエーターおよび液体吐出ヘッドを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1の圧電アクチュエーターのエピタキシャル強誘電体膜のXRDパターン。

【図2】

本発明の実施例1の圧電アクチュエーターのエピタキシャル強誘電体膜の電子線回折像。

【図3】

本発明の実施例4のインクジェットヘッドの概略断面図。

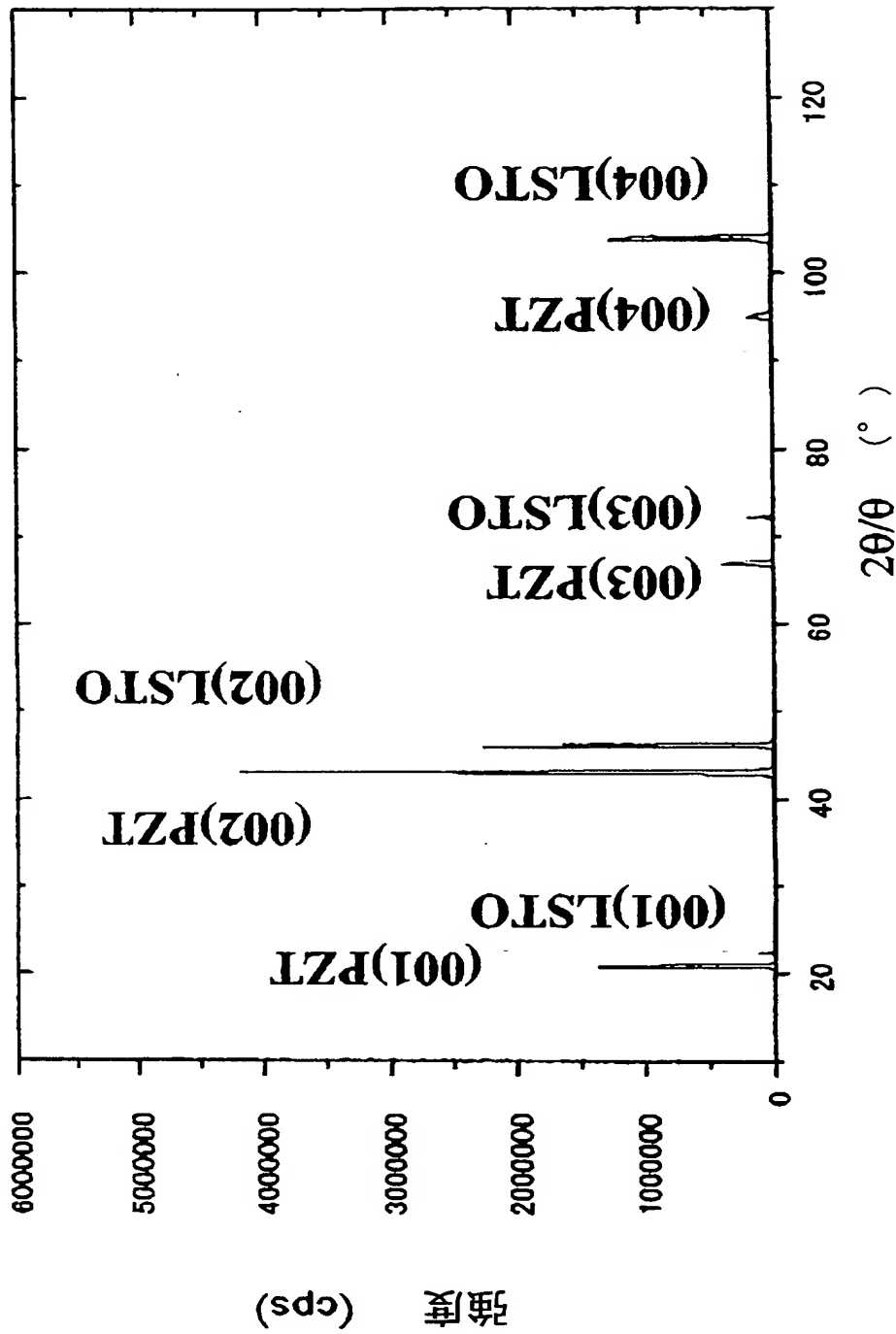
【符号の説明】

- 1 基板のSi層
- 2 基板のSiO₂層
- 3 基板のSi(100)層
- 4 MgO(100)膜
- 5 Pt(100)膜
- 6 PT(001)膜
- 7 PZT(001)膜
- 8 Pt膜
- 9 圧電アクチュエーター部

- 1 0 振動板
- 1 1 本体部
- 1 2 液体（インク）吐出口
- 1 3 液体（インク）供給部
- 1 4 ノズル
- 1 5 圧力室

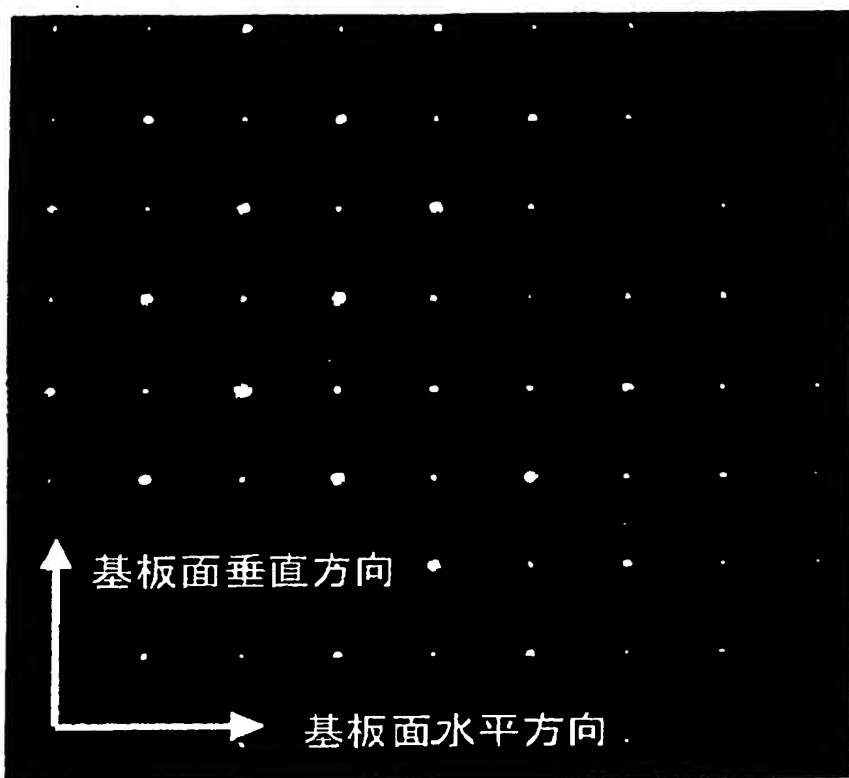
【書類名】 図面

【図 1】

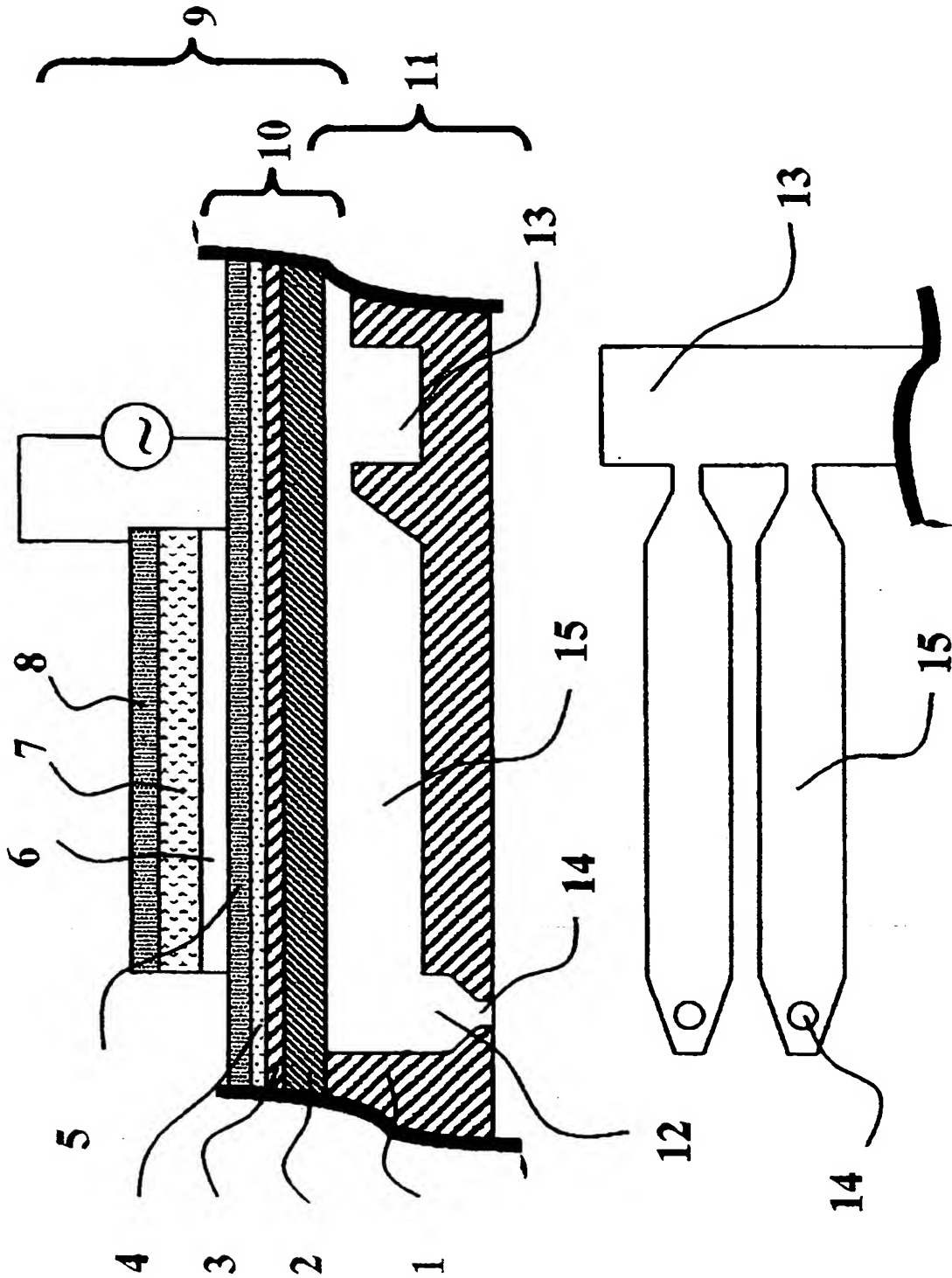


【図 2】

BEST AVAILABLE COPY



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エピタキシャル強誘電体膜面内の基板面方向に加わる応力が小さく、膜剥がれや特性劣化がなく、大面積化に優れ、かつ、圧電特性に優れる圧電アクチュエーターおよび液体吐出ヘッドを提供する。

【解決手段】 少なくとも、基板と、該基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体膜と、該エピタキシャル強誘電体膜の上下に形成された電極を備えた構造を有する圧電アクチュエーターにおいて、前記エピタキシャル強誘電体膜が、該エピタキシャル強誘電体膜の結晶面のうち、前記基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ結晶面、該Z結晶面の面間隔を z とし、該エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態でのZ結晶面の面間隔を z_0 としたとき、

$$z / z_0 > 1.003$$

であり、かつ、該Z結晶面に垂直な該エピタキシャル強誘電体膜の結晶面の一つの結晶面をX結晶面、該X結晶面の面間隔を x とし、該エピタキシャル強誘電体膜の構成材料のバルク状態でのX結晶面の面間隔を x_0 としたとき、

$$0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$$

である結晶構造を有することを特徴とする圧電アクチュエーター。

【選択図】 図3

特願 2 0 0 3 - 0 3 1 6 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キャノン株式会社